



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 34 886 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
C07 D 231/38
A 61 K 7/13
D 06 P 1/32
D 06 P 3/08

⑳ Aktenzeichen: P 42 34 886.2
㉔ Anmeldetag: 16. 10. 92
㉕ Offenlegungstag: 21. 4. 94

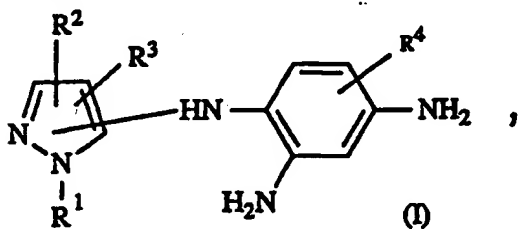
DE 42 34 886 A 1

㉗ Anmelder:
Wella AG, 64295 Darmstadt, DE

㉘ Erfinder:
Neunhoeffter, Hans, Prof. Dr., 6109 Mühlthal, DE;
Gerstung, Stefan, 6107 Reinheim, DE; Clausen,
Thomas, Dr., 6146 Alsbach, DE; Balzer, Wolfgang R.,
Dr., 6146 Alsbach, DE

⑤4 Neue N-Phenylaminopyrazol-Derivate sowie Mittel und Verfahren zur Färbung von Haaren

⑤7 Neue N-Phenylaminopyrazol-Derivate der allgemeinen Formel (I)



In der R¹ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl bedeutet, R² und R³ gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, einen Amino- oder C₁- bis C₄-Alkylrest darstellen und R⁴ gleich Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, Halogen oder C₁- bis C₄-Alkoxy ist, sowie diese Verbindungen enthaltende Haarfärbemittel.

DE 42 34 886 A 1

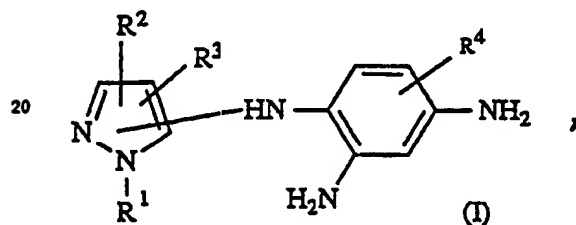
Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte N-Phenylaminopyrazole sowie diese Verbindungen enthaltene Haarfärbemittel und ein Verfahren zum Färben von Haaren.

Es ist bereits bekannt, zum Färben von Haaren Leucoderivate von Indoanilinen zu verwenden. Diese farblosen Verbindungen werden in wäßriger Lösung auf die zu färbende Faser aufgebracht und durch Luft oder ein anderes Oxidationsmittel zu Indoanilinen oxidiert, welche gefärbte Verbindungen darstellen. Die so erhaltenen Färbungen zeigen aufgrund der guten Löslichkeit der Leucoverbindungen Intensitäts- und Haltbarkeitseigenschaften, die denen der Färbungen, die durch direkte Anwendung von Indoanilinen erhalten werden, überlegen sind. So sind zum Beispiel in der DE-OS 22 34 525 und DE-OS 22 34 476 Leucoderivate dieser Verbindungen beschrieben; die hiermit erreichbare Farbtintensitäten sind jedoch nicht befriedigend.

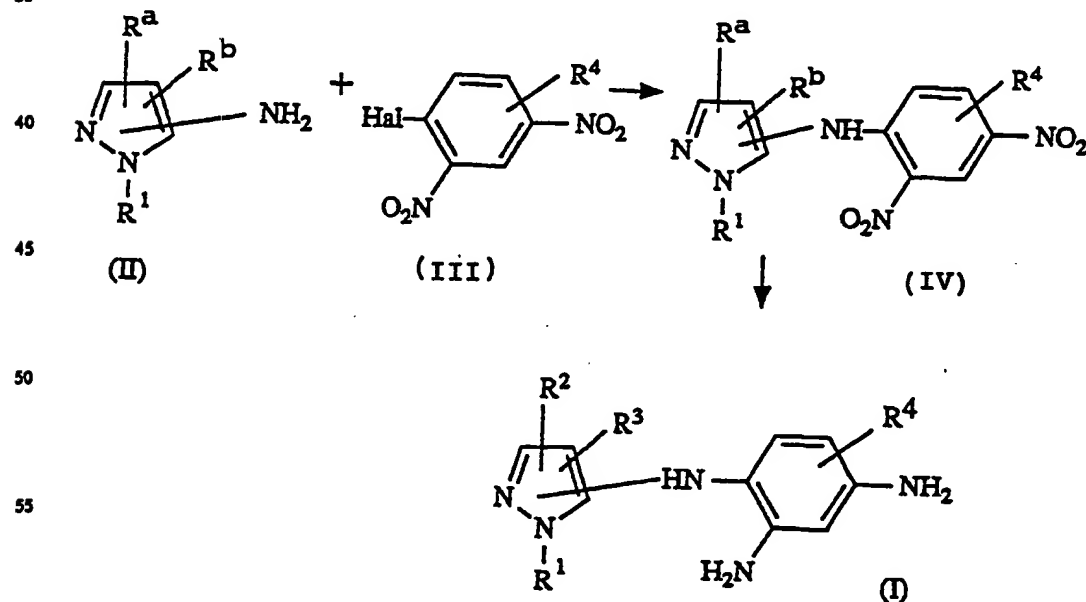
Es bestand daher die Aufgabe, neue Leuco-Verbindungen zur Verfügung zu stellen, die durch Oxidation in Farbstoffe mit hohen Intensitäten und guten Haltbarkeitseigenschaften überführt werden können.

Es wurde nun gefunden, daß die N-Phenylaminopyrazolderivate der allgemeinen Formel (I)



in der R¹ Wasserstoff, C₁ bis C₄-Alkyl, oder C₂ bis C₄-Hydroxyalkyl bedeutet, R² und R³ gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, einen Amino- oder C₁ bis C₄-Alkyl-Rest darstellen und R⁴ gleich Wasserstoff, C₁ bis C₄-Alkyl, Halogen oder C₁ bis C₄-Alkoxy ist, die gestellte Aufgabe in hervorragender Weise erfüllen. Die Verbindungen der Formel (I) sind daher Gegenstand der Erfindung.

Die Verbindungen der Formel (I) sind auf einfachem Weg über eine Kupplung von Aminopyrazolen der allgemeinen Formel (II), in der R¹ die vorstehend angegebene Bedeutung hat und R^a und R^b Wasserstoff, einen C₁ bis C₄-Alkyl-Rest oder eine Nitrogruppe bedeuten, mit substituierten Dinitrohalogenbenzolen (III) und anschließender Reduktion der erhaltenen (2',4'-Dinitrophenylamino)-pyrazole (IV) herstellbar.



Beispiele für geeignete N-Phenylaminopyrazole der Formel (I) sind:

5-Amino-4-(2',4'-diaminophenylamino)-1-methylpyrazol,
4-Amino-5-(2',4'-diaminophenylamino)-1-methylpyrazol,
3-Amino-4-(2',4'-diaminophenylamino)-1-methylpyrazol,
3-(2',4'-Diaminophenylamino)-1-methylpyrazol,
4-(2',4'-Diaminophenylamino)-1-methylpyrazol,
5-(2',4'-Diaminophenylamino)-1-methylpyrazol und
4-(2',4'-Diaminophenylamino)-1,3,5-trimethylpyrazol.

Die neuen Verbindungen der Formel (I) ergeben nach der Oxidation Farbstoffe mit hoher Farbintensität und guten Haltbarkeitseigenschaften, insbesondere bezüglich Licht-, Reibe- und Waschechtheit.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Haarfärbemittel mit einem Gehalt an für Haarfärbemittel üblichen Zusätzen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es mindestens ein N-Phenylamino-pyrazol-Derivat der allgemeinen Formel (I) enthält.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sollen in dem erfindungsgemäßen Mittel in einer Konzentration von 0,001 bis 2 Gewichtsprozent, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,01 bis 0,5 Gewichtsprozent enthalten sein, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) auch in Form ihrer physiologisch verträglichen, wasserlöslichen Salze vorliegen können.

Bei dem erfindungsgemäßen Haarfärbemittel handelt es sich um ein Mittel, das mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (I) enthält, oder aber um ein Mittel, welches zusätzlich zu mindestens einem Farbstoff der allgemeinen Formel (I) einen oder mehrere üblicherweise in Haarfärbemitteln verwendete Farbstoffe enthält.

Von diesen Farbstoffen seien beispielsweise die folgenden genannt: Oxidationsfarbstoffe, wie zum Beispiel p- oder m-Phenylendiaminderivate, p- oder m-Aminophenolderivate sowie Resorcin und seine Derivate oder aber direkt auf das Haar aufziehende Farbstoffe, wie zum Beispiel aromatische Nitrofarbstoffe, Triphenylinethanfarbstoffe, Azofarbstoffe und Anthrachinonfarbstoffe.

Das erfindungsgemäße Haarfärbemittel kann in Form einer Lösung, beispielsweise als wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösung, einer Emulsion, einer Creme oder eines Gels vorliegen.

Der pH-Wert dieses Haarfärbemittels liegt im Bereich von 4 bis 11, vorzugsweise im Bereich von 6 bis 9, wobei die Einstellung des gewünschten alkalischen pH-Wertes mit Ammoniak, organischen Aminen, beispielsweise Monoethanolamin, oder Natronlauge erfolgen kann, während zur Einstellung eines sauren pH-Wertes Phosphorsäure oder organische Säuren, wie zum Beispiel Essigsäure, Weinsäure oder Zitronensäure, verwendet werden können.

Selbstverständlich kann das vorstehend beschriebene Haarfärbemittel gegebenenfalls weitere, für Haarfärbemittel übliche Zusätze, wie zum Beispiel Weichmacher, Konservierungsstoffe und Parfümole, Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol und Isopropanol oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, weiterhin Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenäure und Betain, enthalten. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

Das Färben der Haare mit dem erfindungsgemäßen Haarfärbemittel erfolgt üblicherweise durch Aufbringen einer für die Haarfärbung ausreichenden Menge (60 bis 200 g) des Mittels auf die Haare, mit denen es 10 bis 30 Minuten lang im Kontakt bleibt. Anschließend wird das Haar mit Wasser gespült und sodann getrocknet.

Das erfindungsgemäße Haarfärbemittel kann auch vor der Anwendung mit einem Oxidationsmittel, wie zum Beispiel Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen, wie beispielsweise Harnstoffperoxid oder Carbamidperoxid, vermischt und anschließend in der angegebenen Weise angewendet werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der vorliegenden Erfindung näher erläutern, ohne diesen hierauf zu beschränken.

Beispiel 1

Synthese von (2',4'-Dinitrophenylamino)-pyrazolen

A. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von Aminopyrazolen mit 2,4-Dinitrochlorbenzolen oder 2,4-Dinitroiodbenzolen

Die angegebene Menge des Aminopyrazols wird in 50 ml absolutem Acetonitril oder Ethanol gelöst und mit der angegebenen Menge eines gegebenenfalls substituierten 2,4-Dinitrochlorbenzols oder 2,4-Dinitroiodbenzols versetzt. Man erhitzt 2 Stunden zum Sieden, gibt dann äquimolare Menge Kaliumhydroxidpulver oder Ammoniak hinzu und läßt noch 2 bis 4 Stunden bei Siedetemperatur reagieren. Anschließend dampft man das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in 100 ml Wasser auf und extrahiert dreimal mit je 100 ml Essigester. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird eingedampft und an Kieselgel mit Ether chromatographiert.

1. Synthese von 4-(2',4'-Dinitrophenylamino)-1-methyl-5-nitropyrazol

100 mg (0,70 mmol) 4-Amino-1-methyl-5-nitropyrazol werden in Acetonitril analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 210 mg (0,70 mmol) 2,4-Dinitroiodbenzol umgesetzt. Nach 2 Stunden werden 40 mg (0,70 mmol) Kaliumhydroxid zugegeben.

Ausbeute: 120 mg (55 Prozent der Theorie) 4-(2',4'-Dinitrophenylamino)-1-methyl-5-nitropyrazol als orange Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 156 Grad Celsius (Ether).

60 MHz-¹H-NMR ([D₆]DMSO):

- δ = 10,78 ppm (s, breit, 1H, NH, mit D₂O austauschbar),
 8,92 ppm (d, J = 2 Hz, 1H, 3'-H),
 8,36 ppm (dd, J¹ = 10 Hz, J² = 2 Hz, 1H, 5'-H),
 8,13 ppm (s, 1H, 3-H),
 5 7,65 ppm (d, J = 10 Hz, 1H, 6'-H) und
 4,20 ppm (s, 3H, CH₃)

MS (70 eV) m/e: 308 [M⁺].

10 II. Synthese von 5-(2',4'-Dinitrophenylamino)-1-methyl-4-nitropyrazol

Analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift werden 0,55 g (3,87 mmol) 5-Amino-1-methyl-4-nitropyrazol mit 1,14 g (3,87 mmol) 2,4-Dinitroiodbenzol und 210 mg (3,87 mmol) Kaliumhydroxid umgesetzt und aufgearbeitet.

- Ausbeute: 0,65 g (55 Prozent der Theorie) 5-(2',4'-Dinitrophenylamino)-1-methyl-4-nitropyrazol als hellgelbe
 15 Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 182 Grad Celsius (Ether).
 60 MHz-¹H-NMR ([D₆]DMSO):

- δ = 10,19 ppm (s, breit, 1H, NH, mit D₂O austauschbar),
 8,93 ppm (d, J = 2 Hz, 1H, 3'-H),
 20 8,42 ppm (s, 1H, 3-H),
 8,25 ppm (dd, J¹ = 10 Hz, J² = 2 Hz, 1H, 5'-H),
 6,95 ppm (d, J = 10 Hz, 1H, 6'-H) und
 3,80 ppm (s, 3H, CH₃)

- 25 MS (70 eV) m/e: 308 [M⁺].

III. Synthese von 4-(2',4'-Dinitrophenylamino)-1-methyl-3-nitropyrazol

- Analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift werden 100 mg (0,70 mmol) 4-(2',4'-Dinitrophenylamino)-1-methyl-
 30 3-nitropyrazol mit 210 mg (0,70 mmol) 2,4-Dinitroiodbenzol und 40 mg (0,70 mmol) Kaliumhydroxid umgesetzt
 und aufgearbeitet.

Ausbeute: 130 mg (60 Prozent der Theorie) 4-(2',4'-Dinitrophenylamino)-1-methyl-3-nitropyrazol als orange Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 195 Grad Celsius (Ether).

- 60 MHz-¹H-NMR ([D₆]DMSO):
 35 δ = 10,63 ppm (s, breit, 1H, NH, mit D₂O austauschbar),
 8,92 ppm (d, J = 2 Hz, 1H, 3'-H),
 8,49 ppm (s, 1H, 3-H),
 8,30 ppm (dd, J¹ = 10 Hz, J² = 2 Hz, 1H, 5'-H),
 40 7,46 ppm (d, J = 10 Hz, 1H, 6'-H) und
 4,03 ppm (s, 3H, CH₃)

MS (70 eV) m/e: 308 [M⁺].

45 IV. Synthese von 3-(2',4'-Dinitrophenylamino)-1-methylpyrazol

Analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift werden 2,00 g (20,6 mmol) 3-Amino-1-methylpyrazol mit 4,17 g (20,6 mmol) 2,4-Dinitrochlorbenzol und 1,15 g (20,6 mmol) Kaliumhydroxid umgesetzt und aufgearbeitet.

- Ausbeute: 3,20 g (59 Prozent der Theorie) 3-(2',4'-Dinitrophenylamino)-1-methylpyrazol als rote Nadeln mit
 50 einem Schmelzpunkt von 150 Grad Celsius (Essigester).
 60 MHz-¹H-NMR ([D₆]DMSO):

- δ = 10,15 ppm (s, breit, 1H, NH, mit D₂O austauschbar),
 8,84 ppm (d, J = 3 Hz, 1H, 3'-H),
 55 8,33 ppm (dd, J¹ = 10 Hz, J² = 3 Hz, 1H, 5'-H),
 8,03 ppm (d, J = 10 Hz, 1H, 6'-H),
 7,77 ppm (d, J = 2 Hz, 1H, 5-H),
 6,26 ppm (d, J = 2 Hz, 1H, 4-H) und
 3,85 ppm (s, 3H, CH₃)

- 60 MS (70 eV) m/e 263 [M⁺].

V. Synthese von 4-(2',4'-Dinitrophenylamino)-1-methylpyrazol

- 65 Eine Lösung von 0,50 g (5,15 mmol) 4-Amino-1-methylpyrazol in 50 ml Acetonitril (oder Ethanol) wird mit
 2,00 g (9,90 mmol) 2,4-Dinitrochlorbenzol versetzt und 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 5 ml
 konz. Ammoniak wird weitere 2 Stunden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fällt das Produkt aus.
 Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

(0,33 mmol) konzentrierter Schwefelsäure in 25 ml Wasser 4 Stunden lang hydriert.

Ausbeute: 90 mg (87 Prozent der Theorie) 5-Amino-4-(2',4'-diaminophenylamino)-1-methylpyrazolhydrosulfat als farblose Kristalle mit einem Zersetzungspunkt von 165 Grad Celsius (Ethanol).

5 II. Synthese von 4-Amino-5-(2',4'-diaminophenylamino)-1-methyl-pyrazol

0,50 g (1,62 mmol) 5-(2',4'-dinitrophenylamino)-1-methyl-4-nitropyrazol werden in einer Lösung von 165 mg (1,62 mmol) konzentrierter Schwefelsäure in 50 ml Wasser hydriert.

10 Ausbeute: 340 mg (45 Prozent der Theorie) 4-Amino-5-(2',4'-diaminophenylamino)-1-methyl-pyrazol-dihydrosulfat-trihydrat als schwarze Kristalle mit einem Zersetzungspunkt von 170 Grad Celsius (Ethanol).
300 MHz-¹H-NMR ([D₆]DMSO/D₂O):

δ = 7,39 ppm (s, 1H, 3-H),

6,55 ppm (s, 1H, 3'-H),

15 6,32 ppm (d, J = 8,0 Hz, 1H, 5'-H),

6,07 ppm (d, J = 8,0 Hz, 1H, 6'-H),

4,92 ppm (s, breit, 17H, NH, NH₂, H₂SO₄, H₂O) und

3,44 ppm (s, 3 H, CH₃)

20 MS (70 eV) m/e: 218 [M⁺].

III. Synthese von 3-Amino-4-(2',4'-diaminophenylamino)-1-methylpyrazol

25 70 mg (0,23 mmol) 4-(2',4'-Dinitrophenylamino)-1-methyl-3-nitro-pyrazol werden in einer Lösung von 25 mg (0,23 mmol) konzentrierter Schwefelsäure in 20 ml Wasser hydriert.

Ausbeute: 55 mg (97 Prozent der Theorie) 3-Amino-4-(2',4'-diaminophenylamino)-1-methylpyrazol-hydrosulfat als farblose, hygroskopische Kristalle mit einem Zersetzungspunkt von 168 Grad Celsius (Ethanol).

IV. Synthese von 3-(2',4'-Diaminophenylamino)-1-methylpyrazol

30 1,00 g (3,80 mmol) 3-(2',4'-Dinitrophenylamino)-1-methylpyrazol werden in einer Lösung von 380 mg (3,80 mmol) konzentrierter Schwefelsäure in 50 ml Wasser hydriert.

Ausbeute: 0,57 g (50 Prozent der Theorie) 3-(2',4'-Diaminophenylamino)-1-methylpyrazol-hydrosulfat als farblose, hygroskopische Kristalle mit einem Zersetzungspunkt von 152 Grad Celsius (Ethanol).

35 MS (70 eV) m/e: 203 [M⁺].

V. Synthese von 4-(2',4'-Diaminophenylamino)-1-methylpyrazol

40 0,50 g (1,90 mmol) 4-(2',4'-Dinitrophenylamino)-1-methylpyrazol werden in einer Lösung von 199 mg (1,90 mmol) konzentrierter Schwefelsäure in 30 ml Wasser hydriert.

Ausbeute: 0,39 g (69 Prozent der Theorie) 4-(2',4'-Diaminophenylamino)-1-methylpyrazol-hydrosulfat als beige, hygroskopische Kristalle mit einem Zersetzungspunkt von 162 bis 164 Grad Celsius (Ethanol).

MS (70 eV) m/e: 203 [M⁺].

45 VI. Synthese von 5-(2',4'-Diaminophenylamino)-1-methylpyrazol

140 mg (0,53 mmol) 5-(2',4'-Dinitrophenylamino)-1-methylpyrazol werden in einer Lösung von 55 mg (0,53 mmol) konzentrierter Schwefelsäure in 20 ml Wasser hydriert.

50 Ausbeute: 100 mg (63 Prozent der Theorie) 5-(2',4'-Diaminophenylamino)-1-methylpyrazolhydrosulfat als farblose, hygroskopische Kristalle mit einem Zersetzungspunkt von 183 Grad Celsius (Ethanol).

MS (70 eV) m/e: 203 [M⁺].

VII. Synthese von 4-(2',4'-Diaminophenylamino)-1,3,5-trimethylpyrazol

55 400 mg (1,37 mmol) 4-(2',4'-Dinitrophenylamino)-1,3,5-trimethylpyrazol werden in einer Lösung von 140 mg (1,37 mmol) konzentrierter Schwefelsäure in 20 ml Wasser hydriert.

Ausbeute: 380 mg (84 Prozent der Theorie) 4-(2',4'-Diaminophenylamino)-1,3,5-trimethylpyrazol-hydrosulfat als farblose, hygroskopische Kristalle mit einem Zersetzungspunkt von 165 Grad Celsius (Ethanol).

MS (70 eV) m/e: 231 [M⁺].

60 Für sämtliche NMR-Spektren gilt:

s = Singulett, d = Dublett.

Beispiel 3 bis 9

65 Es wurden Haarfärbelösungen folgender Zusammensetzung hergestellt:

2,50 g Farbstoff nach Beispiel 2/I bis VII

10,00 g Laurylalkoholdiglycoethersulfat-Natriumsalz (28prozentige wäßrige Lösung)

$\frac{87,50 \text{ g}}{100,00 \text{ g}}$ Wasser

Die Haarfärbelösungen wurden auf zu 90 Prozent ergraute, menschliche Haare aufgetragen und 30 Minuten bei 40 Grad Celsius einwirken gelassen. Das Haar wurde mit Wasser gespült und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 1 dargestellt.

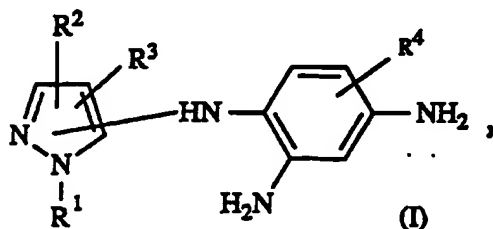
Tabelle 1

Beispiel	Farbstoff aus Beispiel	Farbe
3	2/I	leuchtend violett
4	2/II	braun
5	2/III	violett
6	2/IV	rot-braun
7	2/V	rot-braun
8	2/VI	rot-braun
9	2/VII	braun

Alle in der vorliegenden Patentanmeldung angegebenen Prozentzahlen stellen, sofern nicht anders angegeben, Gewichtsprozente dar.

Patentansprüche

1. N-Phenylaminopyrazol-Derivat der allgemeinen Formel (I)



in der R¹ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl bedeutet, R² und R³ gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, einen Amino- oder C₁- bis C₄-Alkylrest darstellen und R⁴ gleich Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, Halogen oder C₁- bis C₄-Alkoxy ist.

2. 5-Amino-4-(2',4'-diaminophenylamino)-1-methylpyrazol.

3. 4-Amino-5-(2',4'-diaminophenylamino)-1-methylpyrazol.

4. 3-Amino-4-(2',4'-diaminophenylamino)-1-methylpyrazol.

5. 3-(2',4'-Diaminophenylamino)-1-methylpyrazol.

6. 4-(2',4'-Diaminophenylamino)-1-methylpyrazol.

7. 5-(2',4'-Diaminophenylamino)-1-methylpyrazol.

8. 4-(2',4'-Diaminophenylamino)-1,3,5-trimethylpyrazol.

9. Haarfärbemittel mit einem Gehalt an für Haarfärbemittel üblichen Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein N-Phenylaminopyrazol-Derivat der allgemeinen Formel (I) enthält.

10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die N-Phenylaminopyrazol-Derivate der allgemeinen Formel (I) in einer Konzentration von 0,001 bis 2,0 Gewichtsprozent enthalten sind.

11. Mittel nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der pH im Bereich von 4 bis 11 liegt.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung, einer Emulsion, einer Creme oder eines Gels vorliegt.

13. Mittel nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich einen oder mehrere Oxidationsfarbstoffe oder direkt auf das Haar aufziehende Farbstoffe enthält.

14. Verfahren zum Färben von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß eine für die Haarfärbung ausreichende Menge eines Mittels nach einem der Ansprüche 9 bis 13 auf das Haar aufgebracht wird und nach einer Einwirkungszeit von 10 bis 30 Minuten das Haar mit Wasser gespült und getrocknet wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel nach einem der Ansprüche 9 bis 13 vor der Anwendung mit einem Oxidationsmittel vermischt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65